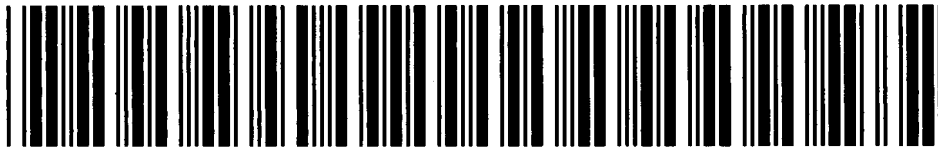


# IDS REFERENCES



FOR

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2002 年 5 月 16 日 (16.05.2002)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 02/38859 A1

(51) 国際特許分類<sup>7</sup>: D21F 3/00, C08G 18/10, 18/65

(21) 国際出願番号: PCT/JP01/09757

(22) 国際出願日: 2001 年 11 月 7 日 (07.11.2001)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
特願 2000-343712  
2000 年 11 月 10 日 (10.11.2000) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ヤマ  
ウチ株式会社 (YAMAUCHI CORPORATION) [JP/JP];  
〒573-1132 大阪府枚方市招提田近2丁目7番地 Osaka  
(JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 渡辺 篤雄

(WATANABE, Atsuo) [JP/JP]. 疋田 孝 寿 (HIKIDA,  
Takahisa) [JP/JP]. 渡辺 篤 志 (WATANABE, Atsushi)  
[JP/JP]; 〒573-1132 大阪府枚方市招提田近2丁目7番  
地 ヤマウチ株式会社内 Osaka (JP).

(74) 代理人: 深見 久郎, 外 (FUKAMI, Hisao et al.); 〒  
530-0054 大阪府大阪市北区南森町2丁目1番29号 三  
井住友銀行南森町ビル Osaka (JP).

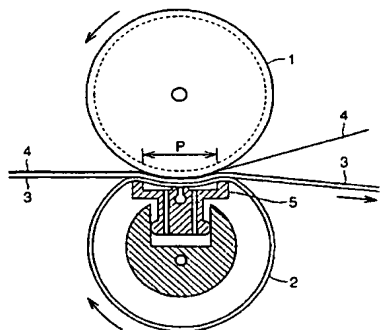
(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB,  
BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,  
DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,  
ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT,  
LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ,  
OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM,  
TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW,  
MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), ユーラシア特許 (AM,  
AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許

[続葉有]

(54) Title: BELT FOR PAPERMAKING AND PROCESS FOR PRODUCING PAPERMAKING BELT

(54) 発明の名称: 製紙用ベルトおよび製紙用ベルトの製造方法



(57) Abstract: A belt for papermaking which is prevented from cracking and inhibited from suffering crack growth. It comprises a reinforcing base (6) and a thermoset polyurethane (7), the base (6) being embedded in and united with the polyurethane (7), and has a polyurethane layer as each of the outer and inner surface layers, wherein the outer polyurethane surface layer is formed from a composition comprising an isocyanate-terminated urethane prepolymer and a hardener comprising dimethylthiotoluenediamine.

(57) 要約:

クラックの発生が防止され、さらにクラックの成長が抑制された製紙用ベルトであって、補強基材 (6) が熱硬化性ポリウレタン (7) 中に埋設され、前記補強基材 (6) と前記熱硬化性ポリウレタン (7) とが一体化しており、ベルトの外周面および内周面がポリウレタン層で構成された製紙用ベルトにおいて、外周面を構成するポリウレタン層は、末端にイソシアネート基を有するウレタンプレポリマーと、ジメチルチオトルエンジアミンを含有する硬化剤とを含む組成物から形成されている前記製紙用ベルト。

WO 02/38859 A1



(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,  
LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG,  
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される  
各 *PCT* ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語  
のガイダンスノート」を参照。

添付公開書類:

— 国際調査報告書

## 明細書

## 製紙用ベルトおよび製紙用ベルトの製造方法

## 5 技術分野

本発明は、製紙用ベルトに関する。さらに詳しくは、補強基材と熱硬化性ポリウレタンとが一体化してなる製紙用ベルトにおける、ポリウレタンの改良に関する。また、補強基材と熱硬化性ポリウレタンとが一体化してなる製紙用ベルトの製造方法の改良に関する。特に本発明は、製紙工業に使用されるシュープレス用  
10 ベルト、カレンダー用ベルトおよびシートトランスファー用ベルトに使用される。

## 背景技術

近年、抄紙工程のプレスパートにおいて、湿紙の脱水効果を高めるために、高速で走行するフェルトに載置された湿紙の一方の面をプレスロールで押さえ、他  
15 方の面をエンドレスベルトを介して加圧シューで加圧して湿紙の脱水を行なう、いわゆるシュープレスが普及している。シュープレスにおいては、補強基材と熱硬化性ポリウレタンとを一体化し、エンドレスに形成したベルトが従来から使用されている。また、近年、紙の表面を平滑化し、光沢を付与するカレンダー工程でも、上述したような弾性ベルトを使用することが検討されている。さらには、  
20 特に高速で抄紙する場合、紙切れを防止し、安定して湿紙を搬送するためのシートトランスファー用としても、上述したような弾性ベルトを使用することが検討されている。このような製紙用ベルトの典型的な構造としては、基布の両面を弾性材料で被覆したものが、実開昭59-54598号、特許第2889341号、特許第3045975号などに開示されている。また、もう一つの典型的な構造  
25 としては、補強糸を弾性材料中に埋設したものが特許第2542250号などに開示されている。

製紙用ベルトの弾性材料としては、ウレタンプレポリマーと硬化剤とを混合し、硬化させてなる熱硬化性ポリウレタンが、特許第2889341号公報、特開平6-287885号公報、特許第3045975号公報、特許第3053374

号公報、特開平11-247086号公報などに開示されているように一般的に使用されており、製紙用ベルトに使用されていた熱硬化性ポリウレタンは、いずれも硬化剤として、4, 4'-メチレンビス(2-クロロアニリン) (以下、「MOCA」という。)を用いたものであった。

- 5 従来、シュープレスにおいては、プレスロールと加圧シューとの間でベルトに対して苛酷な屈曲および加圧が繰り返されるため、ベルトを構成するポリウレタン層にクラックが発生することが大きな問題となっていた。このクラックは、フェルトあるいは紙と接するベルトの外周面に主として発生する。また、プレスパートで使用される脱水プレス用ベルトにおいては、脱水効率を上げるために、一般にその外周面に排水溝が形成されるが、前記クラックは、特にこの排水溝の底部エッジおよび上部エッジから発生しやすかった。一旦、発生したクラックは、ベルトの使用とともに大きなクラックへと成長していく傾向がある。その場合、ベルトの内周面と加圧シューとの間の潤滑油が外部へ漏れて紙に悪影響を与えたり、ベルトの層間剥離を引き起こしたりする原因となる。このように、クラック
- 10 の発生および成長は、ベルトの寿命低下の原因となる。このため、シュープレスなどで使用される製紙用ベルトにおいては、クラックの発生およびクラックの成長を抑えることが強く要望されていた。さらには、クラックの発生とは別に、基布とポリウレタンとの接着力の弱さが原因で層間剥離が起こる場合もあり、基布とポリウレタンとの層間剥離を防止することが切望されていた。

20

#### 発明の開示

- 本発明は上述した問題を解決するものであり、補強基材と熱硬化性ポリウレタンとが一体化してなる製紙用ベルトにおいて、クラックの発生を防止できる製紙用ベルトを提供することにある。また、本発明の他の課題は、補強基材と熱硬化性ポリウレタンとが一体化してなる製紙用ベルトにおいて、クラックが製紙用ベルトに発生したとしても、発生したクラックが成長することを抑制することができる製紙用ベルトを提供することにある。また、本発明の他の課題は、補強基材と熱硬化性ポリウレタンとが一体化してなる製紙用ベルトにおいて、補強基材とポリウレタンとの間における層間剥離の発生を抑制することができる製紙用ベル
- 25

トを提供することにある。また、本発明の他の課題は、上述した製紙用ベルトの製造方法を提供するものである。

本発明に係る製紙用ベルトは、補強基材が熱硬化性ポリウレタン中に埋設され、外周面および内周面が前記ポリウレタンで構成された製紙用ベルトにおいて、外周面を構成するポリウレタン層は、末端にイソシアネート基を有するウレタンプレポリマーと、ジメチルチオトルエンジアミンを含有する硬化剤と、を含む組成物から形成されている、製紙用ベルトである。

また本発明に係る製紙用ベルトは、前記ジメチルチオトルエンジアミンを含む硬化剤の活性水素基（H）と前記ウレタンプレポリマーのイソシアネート基（NCO）との当量比（ $H/NCO$ ）の値が  $1 < H/NCO < 1.15$  となる割合で前記ウレタンプレポリマーと前記硬化剤とが混合されたものである、製紙用ベルトである。

また、本発明に係る製紙用ベルトは、補強基材が熱硬化性ポリウレタン層中に埋設され、外周面および内周面が前記ポリウレタン層で構成された製紙用ベルトにおいて、外周面を構成するポリウレタン層は、末端にイソシアネート基を有するウレタンプレポリマーと、末端に活性水素基を有する硬化剤と、を含む組成物から形成され、前記組成物は、前記硬化剤の活性水素基（H）と前記ウレタンプレポリマーのイソシアネート基（NCO）との当量比（ $H/NCO$ ）の値が、  $1 < H/NCO < 1.15$  となる割合で前記ウレタンプレポリマーと前記硬化剤とが混合されたものである、製紙用ベルトである。なお、本発明において、当量比というのは化学量論的な当量比のことである。

また、本発明に係る製紙用ベルトは、補強基材が熱硬化性ポリウレタン中に埋設され、前記ポリウレタンは、内側のポリウレタン層と、この内側のポリウレタン層の外周面に接着した外側のポリウレタン層とを含む製紙用ベルトにおいて、前記内側のポリウレタン層および前記外側のポリウレタン層は、末端にイソシアネート基を有するウレタンプレポリマーと、末端に活性水素基を有する硬化剤とを含む組成物からそれぞれ形成され、前記内側のポリウレタン層を形成する組成物は、硬化剤の活性水素基（H）とウレタンプレポリマーのイソシアネート基（NCO）との当量比（ $H/NCO$ ）が  $0.85 \leq H/NCO < 1$  となる割合で

ウレタンプレポリマーと硬化剤とが混合されたものであり、前記外側のポリウレタン層を形成する組成物は、前記当量比 ( $H/NCO$ ) の値が  $1 < H/NCO < 1.15$  となる割合でウレタンプレポリマーと硬化剤とが混合されたものである、製紙用ベルトである。

- 5        また、本発明に係る製紙用ベルトは、前記内側のポリウレタン層と前記外側のポリウレタン層との接着面は、前記補強基材の内部にあり、前記内側のポリウレタン層のウレタンプレポリマーは、ポリオールとジフェニルメタンジイソシアネート (MDI) とを反応させて得られたウレタンプレポリマーを含有するとともに、前記外側のポリウレタン層のウレタンプレポリマーは、ポリオールとトリレンジイソシアネート (TDI) とを反応させて得られたウレタンプレポリマーを含有する、製紙用ベルトである。
- 10

また、本発明に係る製紙用ベルトは、前記内側のポリウレタン層は、硬化剤の 50 wt % 以上がポリオールであることが望ましい。

- また、本発明に係る製紙用ベルトは、前記補強基材は、多重織された織布を含有することが望ましい。
- 15

- また、本発明に係る他の製紙用ベルトは、前記外側のポリウレタン層は、前記内側のポリウレタン層の外周面に接着するとともに製紙用ベルトの外周面を構成し、かつ、末端にイソシアネート基を有するウレタンプレポリマーと、ジメチルチオトルエンジアミンを含有する硬化剤と、を含む組成物から形成されている、製紙用ベルトである。
- 20

- また、本発明に係る製紙用ベルトは、前記ポリウレタンが、内側のポリウレタン層と、この内側のポリウレタン層の外周面に接着された外側のポリウレタン層と、この外側のポリウレタン層のさらに外側に位置し製紙用ベルトの外周面を構成するポリウレタン層とを含み、前記外周面を構成するポリウレタン層は、末端にイソシアネート基を有するウレタンプレポリマーと、ジメチルチオトルエンジアミンを含有する硬化剤と、を含む組成物から形成されている、製紙用ベルトである。
- 25

また、本発明に係る製紙用ベルトは、前記外周面を構成するポリウレタン層の組成物は、前記硬化剤の活性水素基 (H) と前記ウレタンプレポリマーのイソシ

アネート基（NCO）との当量比（H/NCO）の値が $1 < H/NCO < 1.15$ となる割合で前記ウレタンプレポリマーと前記硬化剤とが混合されることが望ましい。

5 また、本発明に係る製紙用ベルトは、前記ポリウレタンが $120^{\circ}\text{C} \sim 140^{\circ}\text{C}$ の温度で硬化されることが望ましい。

また、本発明に係る他の製紙用ベルトは、その外周表面に排水溝が形成されている。

10 また、本発明に係る製紙用ベルトの製造方法は、補強基材を熱硬化性ポリウレタン中に埋設させることにより、前記補強基材と前記熱硬化性ポリウレタンとを一体化させ、内側のポリウレタン層と、この内側のポリウレタン層の外周面に接着した外側のポリウレタン層と、を含む製紙用ベルトを製造する方法において、  
15 末端にイソシアネート基を有するウレタンプレポリマーと、末端に活性水素基を有する硬化剤とを含み、硬化剤の活性水素基（H）とウレタンプレポリマーのイソシアネート基（NCO）との当量比（H/NCO）の値が $0.85 \leq H/NCO < 1$ となる割合でウレタンプレポリマーと硬化剤とを混合した混合液を、 $70^{\circ}\text{C} \sim 100^{\circ}\text{C}$ の温度で硬化させて、前記内側のポリウレタン層を成形させる第1工程と、末端にイソシアネート基を有するウレタンプレポリマーと、末端に活性水素基を有する硬化剤とを含み、硬化剤の活性水素基（H）とウレタンプレポリマーのイソシアネート基（NCO）との当量比（H/NCO）の値が $1 < H/NCO < 1.15$ となる割合でウレタンプレポリマーと硬化剤とを混合した混合液を、前記内側のポリウレタン層の外周面上に適用する第2工程と、全体を $120^{\circ}\text{C} \sim 140^{\circ}\text{C}$ の温度に加熱して、内側のポリウレタン層の外周面上に適用した混合液を硬化させて外側のポリウレタン層を成形するとともに内側のポリウレタン層と外側のポリウレタン層とを接着一体化する第3工程とを含む、製紙用ベルトの製造方法である。  
20  
25

また、本発明に係る製紙用ベルトの他の製造方法は、前記内側のポリウレタン層は、前記補強基材に、前記補強基材の一面側から、前記補強基材の厚みの途中まで含浸するとともに、前記外側のポリウレタン層は、前記補強基材に、前記補強基材の他面側から、前記内側のポリウレタン層が前記補強基材に含浸された位



置まで含浸する。

また、本発明に係る製紙用ベルトの製造方法において、前記補強基材は、多重織された織布を含有することが望ましい。

- 5      また、本発明に係る製紙用ベルトの他の製造方法は、前記内側のポリウレタン層の硬化前もしくは硬化後に、前記内側のポリウレタン層の外周面上に前記補強基材を巻き付ける工程を含む。

#### 図面の簡単な説明

図 1 は、シュープレス装置を示す説明図である。

- 10      図 2 は、本発明による製紙用ベルトの一例を示す部分断面図である。

図 3 は、本発明による製紙用ベルトの他の例を示す部分断面図である。

図 4 は、本発明による製紙用ベルトのさらに他の例を示す部分断面図である。

図 5 は、本発明による製紙用ベルトのさらに他の例を示す部分断面図である。

図 6 は、本発明による製紙用ベルトのさらに他の例を示す部分断面図である。

- 15      図 7 は、本発明による製紙用ベルトのさらに他の例を示す部分断面図である。

図 8 は、本発明による製紙用ベルトのさらに他の例を示す部分断面図である。

図 9 は、本発明による製紙用ベルトのさらに他の例を示す部分断面図である。

図 10 は、本発明による製紙用ベルトのさらに他の例を示す部分断面図である。

図 11 は、本発明による製紙用ベルトのさらに他の例を示す部分断面図である。

- 20      図 12 は、本発明による製紙用ベルトのさらに他の例を示す部分断面図である。

図 13 は、本発明の実施例に使用した基布の構造を示す部分断面図である。

図 14 は、本発明の比較実験に使用したサンプルの構造を示す部分断面図である。

図 15 は、耐クラック性の試験装置を説明する図である。

- 25      図 16 は、耐クラック性試験の結果を示す図である。

#### 発明を実施するための最良の形態

図 1 に、抄紙工程のプレスパートに使用されるシュープレス装置の一例を示す。

図 1 において、プレスロール 1 の下方には、可撓性のある円筒状の脱水プレス用

ベルト2が設けられている。ベルト2とプレスロール1との間には、フェルト3および湿紙4が通されている。ベルト2の外周面とフェルト3とは直接接触している。ベルト2の内周面には、プレスロール側に向けて加圧シュー5が押し付けられている。加圧シュー5とベルト2との間には、ベルト2を滑らかに走行させるために潤滑油が供給されている。ベルト2は、フェルト3との摩擦によって加圧シュー5の上を滑りながら走行する。加圧シュー5の表面は、プレスロール1の表面に対応した凹状となっている。プレスロール1と加圧シュー5との間には、広い幅の加圧脱水部Pが形成されている。この加圧脱水部で、湿紙4が脱水される。

図2は、ベルト2の一例を示す部分断面図である。このベルトは、エンドレスであり、補強基材となる基布6と熱硬化性ポリウレタン7とが一体化してなる。基布6は、ポリアミド、ポリエステルなどの有機繊維で構成されている。基布6は、単一層からなるポリウレタン7によって含浸および被覆されている。ベルトの外周面および内周面は、ポリウレタン7で構成されている。

図2に示したベルトを製造するには、補強基材として、液状のポリウレタンが通過しうるような比較的目の粗いエンドレスの基布6を使用する。ここで、目の粗い基布としては、10～100メッシュの平織り基布を使用することができる。なお、メッシュとは1インチ幅あたりの糸本数である。そして、マンドレル上にマンドレルとの間に隙間を持たせて前記基布6を配置し、上からポリウレタン7を流し込むことによって、基布6とポリウレタン7とが一体化してなり、基布6がポリウレタン7中に埋設された製紙用ベルトを製造することができる。

図3は、図2に示したベルトの基布6に代えて、補強基材として補強糸8、9を用いた例を示す。図3に示したベルトでは、補強糸8、9が単一層からなる熱硬化性ポリウレタン7中に埋設されている。補強基材は、ベルト走行方向（以下、「MD方向」という）の糸8とこれに直角な方向（以下、「CMD方向」という）の糸9とから構成されている。MD方向の糸8およびCMD方向の糸9は、それぞれ多数本、ほぼ等間隔に配置されている。糸の材質としては、たとえばポリアミド、芳香族ポリアミド、ポリエステルなどを使用することができる。図3に示したベルトは、マンドレル上にマンドレルとの間に隙間を持たせて糸8、9

を縦および横方向に張り巡らしておき、上からポリウレタン7を流し込むことによって製造することができる。すなわち、補強系8、9を用いた補強基材とポリウレタン7とが一体化してなり、補強系8、9を用いた補強基材がポリウレタン7中に埋設された製紙用ベルトを製造することができる。

- 5 図4～図6は、図2に示したベルトのポリウレタン7を、2層で構成した構造を示すものである。

図4は、内周面を構成するポリウレタン層10の中に基布6が埋設され、さらにその上に、外周面を構成するポリウレタン層11が被覆されて、一体化している。図4に示したベルトを製造するには、図2のベルトの製造方法に倣ってマン  
10 ドレル上にマンドレルとの間に隙間を持たせて比較的目の粗い基布6を配置し、上からポリウレタン10を流し込む。上からポリウレタン10を流し込むことによって、基布6とポリウレタン10とが一体化してなり、基布6がポリウレタン10中に埋設されたポリウレタン層が形成される。そして、さらにその上から外周面を構成するポリウレタン層11をコーティングすることによって製造すること  
15 ができる。

図5に示したベルトは、基布6の両面から2層のポリウレタン12、13を含浸および被覆することにより、基布6とポリウレタン12、13とが一体化してなり、基布6がポリウレタン12、13中に埋設された製紙用ベルトが得られる。このベルトを製造する場合、裏表を反転しておいた基布6の上から内周面を構成  
20 するポリウレタン層12をコーティングし、次いで基布の裏表を反転させ、さらに外周面を構成するポリウレタン層13をコーティングする。この場合、補強基材としての基布6は、液状のポリウレタンが通過してしまわない程度に目の細かいものを使用する。なお、目の細かい基布は、多重織り基布にて通気度が200  
～20 cm<sup>3</sup>/cm<sup>2</sup>. sのものを使用することができる。

25 別の製造方法として、マンドレルの上に内周面を構成するポリウレタン層12を成形した後、表面に基布6を巻き付け、さらにその上から外周面を構成するポリウレタン層13をコーティングすることにより、基布6とポリウレタン12、13とが一体化してなり、基布6がポリウレタン12、13中に埋設された製紙用ベルトが得られる。

図6は、基布6を埋設した、外周面を構成するポリウレタン層15の下に、内周面を構成するポリウレタン層14が被覆され、一体化している。このベルトを製造するには、図2のベルトの製造方法に倣って基布を埋設した外周面を構成するポリウレタン層15を成形し、その内周面上に、後から内周面を構成するポリウレタン層14をコーティングする。別の方法としては、予めマンドレルの上に内周面を構成するポリウレタン層14を成形し、その上から図2のベルトの製造方法に倣って基布を埋設した外周面を構成するポリウレタン層15を成形する。

図7～図9は、それぞれ図4～図6に示した例に対応し、基布6に代えて、補強基材として補強糸8、9を用いた例を示している。

図7に示したベルトを製造するには、図3のベルトの製造方法に倣って補強糸8、9を埋設した内周面を構成するポリウレタン層16を成形し、さらにその上から外周面を構成するポリウレタン層17をコーティングすればよい。

図8に示したベルトを製造するには、マンドレルの上に内周面を構成するポリウレタン層18を成形した後、表面に糸8、9を縦および横方向に巻き付け、さらにその上から外周面を構成するポリウレタン層19をコーティングすればよい。

図9に示したベルトを製造するには、図3のベルトの製造方法に倣って補強糸8、9を埋設した外周面を構成するポリウレタン層21を成形し、さらにその内周面上に、後から内周面を構成するポリウレタン層20をコーティングする。別の方法としては、予めマンドレルの上に内周面を構成するポリウレタン層20を成形した後、その上から、図3のベルトの製造方法に倣って補強糸8、9を埋設した外周面を構成するポリウレタン層21を成形する。

図2～図9に示した各ベルトの外周面は、ポリウレタン層で形成されている。外周面を構成するポリウレタン層7、11、13、15、17、19、21は、末端にイソシアネート基(NCO)を有するウレタンプレポリマーと、末端に活性水素基(H)を有する硬化剤とを含む組成物から形成される。ウレタンプレポリマーは、ポリオールとフェニレンイソシアネート誘導体とを反応させることによって得られる。

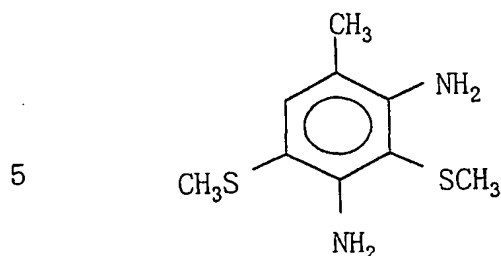
外周面を構成するポリウレタン層7、11、13、15、17、19、21のウレタンプレポリマーを得るためのポリオールは、ポリエーテルポリオールおよ

びポリエステルポリオールの中から選択される。ポリエーテルポリオールとしては、たとえばポリエチレングリコール（PEG）、ポリプロピレングリコール（PPG）、ポリテトラメチレングリコール（PTMG）などが挙げられる。ポリエステルポリオールとしては、ポリカプロラクトンエステル、ポリカーボネート、ポリエチレンアジペート、ポリブチレンアジペート、ポリヘキセンアジペートなどが挙げられる。これらは単独でまたは2種以上を混合もしくは重合させて用いることができ、さらにこれらの変性体も用いることができる。

外周面を構成するポリウレタン層7、11、13、15、17、19、21のウレタンプレポリマーを得るためのフェニレンジイソシアネート誘導体としては、たとえばトリレンジイソシアネート（TDI）、ジフェニルメタンジイソシアネート（MDI）、*m*-キシレンジイソシアネート（*m*-XDI）、ナフタレンジイソシアネート（NDI）などが挙げられる。これらは単独でまたは2種以上を混合して用いることができる。

外周面を構成するポリウレタン層7、11、13、15、17、19、21の硬化剤としては、一般的にはポリオール系、芳香族ジオール系、芳香族ジアミン系などの硬化剤が使用される。ポリオール系の硬化剤としては、ポリテトラメチレングリコール（PTMG）、ポリプロピレングリコール（PPG）などを使用することが可能である。また、芳香族ジオール系の硬化剤としては、ヒドロキノンジ（ベーターヒドロキシエチル）エーテル（HQEE）などを使用することができる。また、芳香族ジアミン系の硬化剤としては、4，4'-メチレンビス（2-クロロアニリン）（MOCA）、トリメチレンビス（4-アミノベンゾアート）（CUA-4）、ジエチルトルエンジアミン（DETA）、ジメチルチオトルエンジアミン（DMTA）などを使用することができる。中でも、本発明の一つの特徴として、芳香族ジアミン系硬化剤の一種であるジメチルチオトルエンジアミンを含有する硬化剤を使用するのが好ましい。ジメチルチオトルエンジアミンは、式1で表される3，5-ジメチルチオ-2，4-トルエンジアミンを使用することができる。

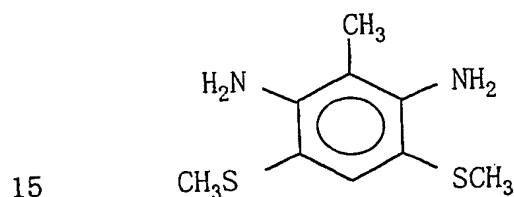
## 式 1



また、ジメチルチオトルエンジアミンは、式 2 で表される 3, 5-ジメチルチ  
 オー 2, 6-トルエンジアミンを使用することができる。

10

## 式 2



20

また、3, 5-ジメチルチオー 2, 4-トルエンジアミンもしくは 3, 5-ジ  
 メチルチオー 2, 6-トルエンジアミンは、それぞれ単独でまたは混合物として  
 用いることができる。特に好ましい硬化材として、アルベマール社より「ETH  
 ACURE 300」として市販されている、3, 5-ジメチルチオー 2, 4-  
 トルエンジアミンと 3, 5-ジメチルチオー 2, 6-トルエンジアミンとの混合  
 物が挙げられる。

25

外周面を構成するポリウレタン層 7、11、13、15、17、19、21 の  
 硬化剤は、上記ジメチルチオトルエンジアミンを含有する場合、これにポリオー  
 ル系、芳香族ジオール系、芳香族ジアミン系などの 1 種類または 2 種類以上の硬  
 化剤を混合しても構わない。外周面を構成するポリウレタン層 7、11、13、  
 15、17、19、21 の硬化剤における、上記ジメチルチオトルエンジアミン  
 の含有量は、硬化剤の活性水素基 (H) の数の 50% 以上を占めることが好適で  
 ある。外周面を構成するポリウレタン層 7、11、13、15、17、19、2

1の硬化剤がジメチルチオトルエンジアミンを含有することにより、ベルトの外周面を構成するポリウレタン層7、11、13、15、17、19、21にクラックが発生するのを抑えることができる。

また、別の観点から、外周面を構成するポリウレタン層7、11、13、15、17、19、21は、硬化剤の活性水素基(H)とウレタンプレポリマーのイソシアネート基(NCO)との当量比(H/NCO)の値が $1 < H/NCO < 1.15$ となる割合でウレタンプレポリマーと硬化剤とが混合される。このような構成とすることで、ベルトの外周面を構成するポリウレタン層7、11、13、15、17、19、21に小さなクラックが発生したとしても、発生したクラック

が大きなクラックに成長するのを抑えることができる。なお、外周面を構成するポリウレタン層7、11、13、15、17、19、21は、当量比(H/NCO)の値が $1.01 \leq H/NCO \leq 1.14$ となる割合でウレタンプレポリマーと硬化剤とが混合されることも可能であり、係る場合においては、小さなクラックが発生したとしても、よりの確に発生したクラックが大きなクラックに成長するのを抑えることができるのである。外周面を構成するポリウレタン層7、11、13、15、17、19、21のH/NCOの値が1以下であると、クラックが発生した場合に大きなクラックに成長しやすい。一方、外周面を構成するポリウレタン層7、11、13、15、17、19、21のH/NCOの値が1.15以上であると、ポリウレタン層が脆くなり、クラックが発生しやすくなる。

外周面を構成するポリウレタン層7、11、13、15、17、19、21は、硬化剤としてジメチルチオトルエンジアミンを含有する硬化剤を用い、なおかつ硬化剤の活性水素基(H)とウレタンプレポリマーのイソシアネート基(NCO)との当量比(H/NCO)の値が $1 < H/NCO < 1.15$ となる割合でウレタンプレポリマーと硬化剤とを混合することにより、ベルトの外周面を構成するポリウレタン層7、11、13、15、17、19、21にクラックが発生するのを抑えることができ、もし小さなクラックが発生したとしても、発生したクラックが大きなクラックに成長するのを抑えることができる。なお、硬化剤におけるジメチルチオトルエンジアミンの含有量は、硬化剤の活性水素基(H)の数の50%以上を占めることが好適である。また、当量比(H/NCO)の値は、

1.  $0.1 \leq H/NC O \leq 1.14$  となる割合でウレタンプレポリマーと硬化剤とが混合されることが好適である。

図2～図9に示したベルトは、脱水効率を上げるためには、図10に示すように、外周面にベルトの走行方向に沿って多数の排水溝22が形成される事が好ましい。本発明によれば、上記構成によって製紙用ベルトへのクラックの発生およびクラックの成長を抑えることができるので、ベルトの外周表面に排水溝22を形成したとしても、排水溝22の底部エッジおよび上部エッジからクラックが発生するのを抑えることができる。なお、排水溝22に代えて、あるいは排水溝22とともに多数の盲孔をベルトの外周面に設けても良い。

10      なお、図4～図9において、外周面を構成するポリウレタン層7、11、13、15、17、19、21を除くポリウレタン層は、1層のみとなっているが、この外周面を構成するポリウレタン層を除くポリウレタン層10、12、14、16、18、20は、複数の層に分割しても構わない。

15      また、各ベルトは全体としてエンドレスな形状であるが、各個別の層は、必ずしも層の形をとる必要はない。たとえば、あるポリウレタン層は、ベルトの幅方向の一部分にのみ存在しても構わない。

補強基材6、8、9の位置は、いずれかの単一のポリウレタン層に埋設される形でよいし、任意の複数のポリウレタン層にまたがる形でよい。

20      図4～図9に示したベルトは、内側のポリウレタン層10、12、14、16、18、20と外側のポリウレタン層11、13、15、17、19、21とを含んでいる。

25      内側のポリウレタン層10、12、14、16、18、20は、外側のポリウレタン層（前記外周面を構成するポリウレタン層）11、13、15、17、19、21と同様、末端にイソシアネート基（NC O）を有するウレタンプレポリマーと、末端に活性水素基（H）を有する硬化剤とを含む組成物から形成されている。ウレタンプレポリマーは、ポリオールとフェニレンイソシアネート誘導体とを反応させることによって得られる。

内側のポリウレタン層10、12、14、16、18、20のウレタンプレポリマーを得るためのポリオールおよびフェニレンイソシアネート誘導体は、外側



のポリウレタン層（前記外周面を構成するポリウレタン層）１１、１３、１５、１７、１９、２１の場合に説明したのと同様である。内側のポリウレタン層１０、１２、１４、１６、１８、２０の硬化剤は、ポリウレタンの硬化剤として一般的に使用しうるポリオール系、芳香族ジオール系、芳香族ジアミン系などの硬化剤の中から、１種類または２種類以上の混合物として用いることができる。

内側のポリウレタン層 10、12、14、16、18、20を形成する組成物は、硬化剤の活性水素基（H）とウレタンプレポリマーのイソシアネート基（NCO）との当量比（ $H/NCO$ ）の値が  $0.85 \leq H/NCO < 1$  となる割合でウレタンプレポリマーと硬化剤とが混合されている。なお、内側のポリウレタン層 10、12、14、16、18、20を形成する組成物は、当量比（ $H/NCO$ ）の値が  $0.85 \leq H/NCO \leq 0.99$  となる割合でウレタンプレポリマーと硬化剤とが混合されていることも可能である。

一方、外側のポリウレタン層 11、13、15、17、19、21 を形成する組成物は、硬化剤の活性水素基 (H) とウレタンプレポリマーのイソシアネート基 (NCO) との当量比 ( $H/NCO$ ) の値が  $1 < H/NCO < 1.15$  となる割合でウレタンプレポリマーと硬化剤とが混合されている。なお、当量比 ( $H/NCO$ ) の値は、 $1.01 \leq H/NCO \leq 1.14$  となる割合でウレタンプレポリマーと硬化剤とが混合されることが好適である。

硬化剤とウレタンプレポリマーとの混合割合を、内側のポリウレタン層 10、12、14、16、18、20は $0.85 \leq H/NC O < 1$ とし、外側のポリウレタン層 11、13、15、17、19、21は $1 < H/NC O < 1.15$ とすることにより、内側のポリウレタン層 10、12、14、16、18、20と外側のポリウレタン層 11、13、15、17、19、21との接着力が向上し、層間剥離の発生を抑えることができる。その理由は、内側のポリウレタン層 10、12、14、16、18、20は、 $0.85 \leq H/NC O < 1$ としているために化学量論的にNC O基が残存する配合であり、この残存するイソシアネート基(NC O)が、 $1 < H/NC O < 1.15$ とした外側のポリウレタン層 11、13、15、17、19、21の余剰の活性水素基(H)と反応して強固に接着一体化していると考えられる。なお、硬化剤とウレタンプレポリマーとの混合割合

を、内側のポリウレタン層10、12、14、16、18、20は $0.85 \leq H/NCO \leq 0.99$ とし、外側のポリウレタン層11、13、15、17、19、21は $1.01 \leq H/NCO \leq 1.14$ とした場合にあっては、より好適に層間剥離の発生を抑えることができる。

5 図5に示したベルトは、基布6の両面から2層のポリウレタンが含浸および被覆され、一体化している。内側のポリウレタン層12と外側のポリウレタン層13との接着面は、基布6の内部にある。このため、接着力に加えて、基布6と両ポリウレタン層12、13との間でアンカー効果が得られるため、強固な接着力が得られ、ベルトに層間剥離が発生するのを防ぐことができる。

10 図5に示したベルトの好ましい態様として、内側のポリウレタン層12のウレタンプレポリマーは、ポリオールとジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)とを反応させて得られたMDI系のウレタンプレポリマーを含有するとともに、外側のポリウレタン層13のウレタンプレポリマーは、ポリオールとトリレンジイソシアネート(TDI)とを反応させて得られたTDI系のウレタンプレポリマーを含有することが挙げられる。

MDI系のプレポリマーを使用したポリウレタンは、比較的に反応が速く進み、硬化時間が短い。このため、内側のポリウレタン層12のプレポリマーとして、MDI系のプレポリマーを主成分とすることにより、ベルトを製造する段階で、まず、基布6に対して内側のポリウレタン層12をコーティングしたとき、ポリウレタン層12が基布6の反対側の面まで通りぬけてしまうのを防ぐことができ、含浸の位置を基布6の内部で止めることができる。一方、TDI系のプレポリマーを使用したポリウレタンは、比較的に反応が遅く進み、硬化時間が長い。このため、外側のポリウレタン層13のプレポリマーとして、TDI系のプレポリマーを主成分とすることにより、内側のポリウレタン層12が含浸された位置まで、外側のポリウレタン層13を十分に浸透させることができる。したがって、内側のポリウレタン層12と外側のポリウレタン層13との接着面を基布6の内部に形成することができる。

さらに、内側のポリウレタン層12は、MDI系のウレタンプレポリマーに対して、硬化剤の50wt%以上をポリオールとすることが好ましい。このように

することで、ポリウレタンの硬化時間を調節しやすくなり、基布 6 への含浸位置を調整できる。ポリオール系の硬化剤は、ポリエーテルポリオールおよびポリエステルポリオールの中から選択される。ポリエーテルポリオールとしては、たとえばポリエチレングリコール (PEG)、ポリプロピレングリコール (PPG)、  
5 ポリテトラメチレングリコール (PTMG) などが挙げられる。ポリエステルポリオールとしては、ポリカプロラクトンエステル、ポリカーボネート、ポリエチレンアジペート、ポリブチレンアジペート、ポリヘキセンアジペートなどが挙げられる。これらは単独でまたは 2 種以上を混合もしくは重合させて用いることができ、さらにこれらの変性体も用いることができる。内側のポリウレタン層 1 2  
10 の硬化剤は、硬化剤の 50 wt % 以上をポリオールとし、これに芳香族ジオール系もしくは芳香族ジアミン系の 1 種類または 2 種類以上の硬化剤を混合しても構わない。

図 5 に示したベルトのさらに好ましい態様を、図 11 に示す。図 11 に示すベルトは、図 5 に示したベルトにおいて、多重織された織布からなる基布 2 3 を用  
15 いている。この基布 2 3 は、ポリウレタンの含浸度合を高めるために、空隙を多く含んでいる方が好ましい。多重織された基布 2 3 を用いることは、基布 2 3 自体の強度が優れているだけでなく、次のような効果を得ることができる。すなわち、多重織された織布からなる基布 2 3 を使用することにより、基布 2 3 の内部にポリウレタンを十分に浸透させることができ、内側のポリウレタン層 2 4 と外  
20 側のポリウレタン層 2 5 との接着面を基布 2 3 の内部に形成することができる。また、両方のポリウレタン層 2 4、2 5 と基布 2 3 との間で十分なアンカー効果が得られる。したがって、内側のポリウレタン層 2 4 と外側のポリウレタン層 2 5 との間で強固な接着力が得られ、ベルトに層間剥離が発生するのを防ぐことができる。多重織の例としては、たて 4 重織、たて 3 重織りなどが挙げられる。図  
25 11 に示したベルトに使用するポリウレタンは、図 5 に示したものと同様である。図 11 に示したベルトの外周表面には、脱水効率を上げるために、走行方向に沿って多数の排水溝 2 6 が形成されている。

図 4 ～ 図 9 および図 11 に示したベルトは、いずれも、外側のポリウレタン層 1 1、1 3、1 5、1 7、1 9、2 1、2 5 は、内側のポリウレタン層 1 0、1

2、14、16、18、20、24の外周面に接着し、かつ製紙用ベルトの外周面を構成している。これらのベルトにおいて、外側のポリウレタン層11、13、15、17、19、21、25は、前述のように末端にイソシアネート基を有するウレタンプレポリマーと、ジメチルチオトルエンジアミンを主成分とする硬化剤とを含む組成物から形成されていることが好ましい。外周面を含む外側のポリウレタン層11、13、15、17、19、21、25の硬化剤の主成分をジメチルチオトルエンジアミンとすることにより、前述のとおり、ベルトの外周面にクラックが発生するのを抑えることができる。

また、前述のとおり、図4～図9および図11に示したベルトは、いずれも、外周面を含む外側のポリウレタン層11、13、15、17、19、21、25を形成する組成物が、硬化剤の活性水素基(H)とウレタンプレポリマーのイソシアネート基(NCO)との当量比( $H/NCO$ )の値が $1 < H/NCO < 1.15$ となる割合でウレタンプレポリマーと硬化剤とが混合されたものとしている。このため、ベルトの外周面を構成するポリウレタン層11、13、15、17、19、21、25に小さなクラックが発生したとしても、発生したクラックが大きなクラックに成長するのを抑えることができる。なお、当量比( $H/NCO$ )の値が $1.01 \leq H/NCO \leq 1.14$ となる割合でウレタンプレポリマーと硬化剤とが混合されたものとするにより、小さなクラックが発生したとしても、よりの確に、発生したクラックが大きなクラックに成長するのを防止可能である。

さらに、他の実施形態を図12に示す。図12に示したベルトは、多重織された織布からなる基布の両面から、内側のポリウレタン層27および外側のポリウレタン層28が含浸および被覆され、外側のポリウレタン層28のさらに外側に、外周面を構成するポリウレタン層29が被覆一体化されている。内側のポリウレタン層27と外側のポリウレタン層28との接着面は、基布23の内部にある。外側のポリウレタン層28と外周面を構成するポリウレタン層29との間に、さらに1層または複数層のポリウレタン層を形成しても構わない。図12の例では、外側のポリウレタン層28と外周面を構成するポリウレタン層29との界面の位置は、基布23の表面と一致している。しかし、外側のポリウレタン層28と外周面を構成するポリウレタン層29との界面の位置は、これに限定されず、基布

2 3 の表面から上下にずれていても構わない。図 1 2 に示したベルトの外周表面にも、脱水効率を上げるために、走行方向に沿って多数の排水溝 2 6 が形成されている。

図 1 2 に示したベルトにおいて、外周面を構成するポリウレタン層 2 9 は、末端にイソシアネート基を有するウレタンプレポリマーと、ジメチルチオトルエンジアミンを主成分とする硬化剤とを含む組成物から形成されている。この例においても、外周面を構成するポリウレタン層 2 9 の硬化剤の主成分をジメチルチオトルエンジアミンとすることにより、前述のとおり、ベルトの外周面にクラックが発生するのを抑えることができる。

図 1 2 に示したベルトにおいて、外周面を構成するポリウレタン層 2 9 は、硬化剤の活性水素基 (H) とウレタンプレポリマーのイソシアネート基 (NCO) との当量比 ( $H/NCO$ ) の値が  $1 < H/NCO < 1.15$  となる割合でウレタンプレポリマーと硬化剤とを混合したものとするのが好ましい。このような構成とすることで、ベルトの外周面を構成するポリウレタン層 2 9 に小さなクラックが発生したとしても、発生したクラックが大きなクラックに成長するのを抑えることができる。なお、当量比 ( $H/NCO$ ) の値が  $1.01 \leq H/NCO \leq 1.14$  となる割合でウレタンプレポリマーと硬化剤とを混合したものとするのがより好適である。

図 1 2 に示したベルトは、内側のポリウレタン層 2 7 と外周面を構成するポリウレタン層 2 9 との間に外側のポリウレタン層 2 8 が存在するため、破損や層間剥離の原因となる気泡を含まないベルトとすることができる。

ベルトを製造する際、まず基布 2 3 の裏表を反転させておく。そして、基布 2 3 の裏面となる面から内側のポリウレタン層 2 7 をコーティングして基布 2 3 の途中までポリウレタンを浸透させる。次いで基布 2 3 を反転させ、表面から基布 2 3 の残りの部分を満たすように外側のポリウレタン層 2 8 をコーティングする。さらにその上から外周面を構成するポリウレタン層 2 9 をコーティングする。このようにすれば、外側のポリウレタン層 2 8 をコーティングした際に基布 2 3 の内部に残っている空気を追い出すことが出来る。したがって、内部に気泡を含まないベルトを得ることができる。

図 1 2 に示したベルトの場合、外側のポリウレタン層 2 8 は、内側のポリウレタン層 2 7 または外周面を構成するポリウレタン層 2 9 と同じ組成物で形成してもよいし、別の組成物で形成してもよい。

図 1 2 の例では、ポリウレタンが内側のポリウレタン層 2 7、外側のポリウレタン層 2 8 および外周面を構成するポリウレタン層 2 9 の 3 層であったが、ポリウレタンの層数は、1 層のみ、2 層あるいは 4 層以上であっても構わない。たとえば、外側のポリウレタン層 2 8 を薄い複数の層に分けてコーティングすれば、基布 2 3 内部の空気をより効果的に追い出すことができる。また、内側のポリウレタン層 2 7 も、複数回に分けてコーティングすることができる。

この発明全体を通じて、ポリウレタンの硬化温度は、 $120^{\circ}\text{C} \sim 140^{\circ}\text{C}$  の温度で行なうのが好ましい。このようにすることで、ベルトの耐亀裂性、耐亀裂成長性ともに向上する。

次に、図 1 1 に示したベルトの製造方法を説明する。第 1 工程として、多重織されたエンドレスの織布からなる基布 2 3 の裏表を反転させておく。そして、基布の裏面となる面から内側のポリウレタン層 2 4 をコーティングして基布 2 3 の途中までポリウレタンを浸透させる。このポリウレタンは、末端にイソシアネート基を有するウレタンプレポリマーと、末端に活性水素基を有する硬化剤とを含み、硬化剤の活性水素基 (H) とウレタンプレポリマーのイソシアネート基 (NCO) との当量比 ( $H/NCO$ ) の値が  $0.85 \leq H/NCO < 1$  となる割合でウレタンプレポリマーと硬化剤とを混合した混合液である。なお、当量比 ( $H/NCO$ ) の値が  $0.85 \leq H/NCO \leq 0.99$  となる割合でウレタンプレポリマーと硬化剤とを混合した混合液とすることが好適である。コーティングしたポリウレタンは、 $70^{\circ}\text{C} \sim 100^{\circ}\text{C}$  の温度で硬化させる。

次いで、第 2 工程として、基布 2 3 を反転させ、表面側から基布 2 3 の残りの部分を満たすように外側のポリウレタン層 2 5 をコーティングする。このポリウレタンは、末端にイソシアネート基を有するウレタンプレポリマーと、末端に活性水素基を有する硬化剤とを含み、硬化剤の活性水素基 (H) とウレタンプレポリマーのイソシアネート基 (NCO) との当量比 ( $H/NCO$ ) の値が  $1 < H/NCO < 1.15$  となる割合でウレタンプレポリマーと硬化剤とを混合した混合

液である。なお、当量比 ( $H/NCO$ ) の値が  $1.01 \leq H/NCO \leq 1.14$  となる割合でウレタンプレポリマーと硬化剤とを混合した混合液とすることが好適である。

5 次いで、第3工程として、全体を  $120^{\circ}\text{C} \sim 140^{\circ}\text{C}$  の温度に加熱して、内側のポリウレタン層24の外周面上に適用した混合液を硬化させて外側のポリウレタン層25を成形するとともに内側のポリウレタン層24と外側のポリウレタン層25とを接着一体化する。

その後、ベルトの外周表面に、走行方向に沿って多数の排水溝26を形成することにより、図11に示すベルトを得ることができる。

10 この方法によれば、第1工程で、 $0.85 \leq H/NCO < 1$  という化学量論的にNCO基が残存する配合のポリウレタンを  $70^{\circ}\text{C} \sim 100^{\circ}\text{C}$  という比較的低い温度で半硬化状態にする。そして、第2工程で、半硬化状態の内側のポリウレタン24の上から、 $1 < H/NCO < 1.15$  という硬化剤を多く含んだ配合の外側のポリウレタン層25をコーティングする。そして、第3工程で、 $120^{\circ}\text{C} \sim$   
15  $140^{\circ}\text{C}$  という比較的高い温度に加熱して全体を硬化させる。このため、内側のポリウレタン層24と外側のポリウレタン層25との接着力が向上し、層間剥離の発生を抑えることができる。

さらに、補強基材が多重織された織布からなる基布23であるため、内側のポリウレタン層24と外側のポリウレタン層25との接着面を、基布23の内部に  
20 位置させることが容易となる。接着面が基布23の内部にあることにより、接着力に加えて、基布23と両ポリウレタン層24、25との間でアンカー効果が得られる。したがって、強固な接着力が得られ、ベルトに層間剥離が発生するのを防ぐことができる。

上記製造方法の変形例として、補強基材に、多重織された基布23に代えて液  
25 状のポリウレタンを十分に通過させうる目の粗い基布や、図8に示したような糸8、9を用いる場合は、次のようにして製造することができる。図8に示したベルトを例にとって製造方法を説明すると、第1工程として、マンドレルの上に、末端にイソシアネート基を有するウレタンプレポリマーと、末端に活性水素基を有する硬化剤とを含み、硬化剤の活性水素基 (H) とウレタンプレポリマーのイ

ソシアネート基 (NCO) との当量比 ( $H/NCO$ ) の値が  $0.85 \leq H/NCO < 1$  となる割合でウレタンプレポリマーと硬化剤とを混合した混合液をコーティングし、 $70^{\circ}\text{C} \sim 100^{\circ}\text{C}$  の温度で硬化させて内側のポリウレタン層 18 を形成する。なお、当量比 ( $H/NCO$ ) の値が  $0.85 \leq H/NCO \leq 0.99$  となる割合でウレタンプレポリマーと硬化剤とを混合すればより好適である。次いで、内側のポリウレタン層の外周面上に補強基材としてCMD方向の糸9およびMD方向の糸8を巻き付ける。第2工程として、補強基材8、9の上から、末端にイソシアネート基を有するウレタンプレポリマーと、末端に活性水素基を有する硬化剤とを含み、硬化剤の活性水素基 (H) とウレタンプレポリマーのイソシアネート基 (NCO) との当量比 ( $H/NCO$ ) の値が  $1 < H/NCO < 1.15$  となる割合でウレタンプレポリマーと硬化剤とを混合した混合液をコーティングする。なお、当量比 ( $H/NCO$ ) の値が  $1.01 \leq H/NCO \leq 1.14$  となる割合でウレタンプレポリマーと硬化剤とを混合した混合液を用いればより好ましい。次いで、第3工程として、全体を  $120^{\circ}\text{C} \sim 140^{\circ}\text{C}$  の温度に加熱して、内側のポリウレタン層 18 の外周面上に適用した混合液を硬化させて外側のポリウレタン層 19 を成形するとともに内側のポリウレタン層 18 と外側のポリウレタン層 19 とを接着一体化する。

図12に示したベルトを製造する場合には、上記図11に示したベルトの製造方法における第2工程と第3工程との間に、外側のポリウレタン層28の上からさらに外周面を構成するポリウレタン層29をコーティングする工程を追加すればよい。

以上、シュープレス用のベルトを例にとって説明したが、本発明は、カレンダー用ベルト、シートトランスファー用ベルトにも適用することができる。なお、カレンダー用ベルトおよびシートトランスファー用ベルトの場合は、一般的に表面に排水溝は形成されない。

#### 実施例

実施例として、図12に示した製紙用ベルトを以下の手順で製造した。補強基材として、たて4重織の織布からなるエンドレスの基布23を準備する。この基布は、厚みが2.3mmであり、内部に空隙を有している。基布の構造は、図1



3に示すように、MD方向のたて糸が、表面側から順に直径0.35mmのポリエステルモノフィラメント30、3000dのポリエステルマルチフィラメント31、直径0.35mmのポリエステルモノフィラメント32、直径0.35mmのナイロンモノフィラメント33の4層からなり、CMD方向のよこ糸が、直径0.40mmのポリエステルモノフィラメント34からなっている。たて糸の本数は68本/インチであり、よこ糸の本数は56本/インチである。

内側のポリウレタン層27となる材料として、ウレタンプレポリマー（PTMG系MDIプレポリマー：NCO%=5%）100重量部と硬化剤（PTMGとETHACURE 300とを65/35の割合でブレンド：当量値=250）27.4重量部とを個別に脱泡した後、混合した（H/NCO=0.92）。なお、NCO%とは、ウレタンプレポリマー中に含まれるイソシアネート基の重量含有率である。これを表裏を反転させておいた基布23の表面にコーティングし、80℃の温度条件下で10時間の加熱を行なった。内側のポリウレタン層27は、基布23の厚みの50%まで含浸していた。

次いで、基布23にコーティングしたポリウレタン層27を、基布23の表面からの厚みが1.0mmになるように切削・研磨を行なった。その後、コーティングした面が内側となるように基布23の表裏を反転させた。

次に、外側のポリウレタン層28となる材料として、ウレタンプレポリマー（PTMG系TDIプレポリマー：NCO%=5%）100重量部と硬化剤（ETHACURE 300：当量値=107）13.8重量部とを個別に脱泡した後、混合（H/NCO=1.08）し、これを基布23のもう一方の面から、内側のポリウレタン層27の含浸面まで含浸させながらコーティングした。コーティングした表面は、ドクターブレードを使用して基布23の表面の位置とほぼ一致するように平滑にした。

さらに、外周面を構成するポリウレタン層29として、前記外側のポリウレタン層28と同じ材料を外側のポリウレタン層28の上にコーティングした。その後、内側のポリウレタン層27、外側のポリウレタン層28、外周面を構成するポリウレタン層29および基布23が接着一体化するように、120℃の温度条件下にて16時間の加熱を行なった。

さらに、外周面を構成するポリウレタン層 29 の厚みが 1.5 mm となるように、ベルトの表面を切削・研磨した。さらに、ベルトの外表面に、走行方向に沿って溝幅 0.8 mm、深さ 0.8 mm、ピッチ 2.54 mm で多数の排水溝 26 を形成した。得られたベルトは、全体の厚みが 4.8 mm、表面の J I S - A 硬さが 90° であった。

次に、下記に示すように、図 14 に示す構造のサンプル 1 ~ 6 を作成した。すなわち、補強基材として、上述の基布に用いたのと同じたて 4 重織の織布からなる基布 23 を準備する。内面を構成するポリウレタン層 35 として、ウレタンプレポリマー (PTMG 系 MDI プレポリマー : NCO% = 5%) 100 重量部と硬化剤 (PTMG と ETHACURE 300 とを 65 / 35 の割合でブレンド : 当量値 = 250) 27.4 重量部とを個別に脱泡した後、混合した (H / NCO = 0.92)。これを基布 23 の裏面側にコーティングし、80℃ の温度条件下にて 10 時間の加熱を行なった。内面を構成するポリウレタン層 35 は、基布 23 の厚みの 50% まで含浸していた。次いで、基布 23 にコーティングしたポリウレタン層 35 を、基布 23 の表面からの厚みが 1.0 mm になるように切削・研磨を行なった。

次に、外面を構成するポリウレタン層 36 を形成する材料として、ウレタンプレポリマーは、ハイブレン L-100 および L-167 (いずれも PTMG 系 TDI プレポリマー : 三井化学社製) を使用し、硬化剤は、ETHACURE 300 および MOCA を使用した。これらの材料を使用し、表 1 に示す各配合でウレタンプレポリマーと硬化剤とを個別に脱泡した後混合し、これを基布 23 の外側となる面から、内面を構成するポリウレタン層 35 の含浸面まで含浸させながらコーティングした。

その後、120℃ の温度条件下にて 16 時間の加熱を行ない、内面を構成するポリウレタン層 35、外面を構成するポリウレタン層 36、および基布 23 を接着一体化させた。さらに、外面を構成するポリウレタン層 36 の、基布 23 の表面からの厚みが 1.5 mm となるように、ベルトの表面を切削・研磨し、サンプル 1 ~ サンプル 6 を得た。

各サンプル 1 ~ 6 につき、幅 20 mm、長さ 420 mm の試験片をとる。図 1

5 に示すように、試験片 37 の長さ方向両端部を把持部材 38 で把持しながら、  
中間部内側に直径 25 mm の表面が滑らかな金属製丸棒 39 を当てて張力 T をか  
ける。張力 T は 9.8 kN/m とした。張力 T を保ったままで、試験片 37 の内  
面と丸棒 39 との間にノズル 40 から潤滑油を供給しながら、試験片 37 を 10  
5 cm の幅で繰り返し往復運動させる。このような方法で、試験片 37 に張力 T を  
かけながら、内面と丸棒 39 との間で摺動を繰り返した。試験片 37 の表面にク  
ラックが発生するまでの往復回数を測定し、耐久回数とした。結果を、表 1 およ  
び図 16 に示す。また、各サンプル 1 ～ 6 についての硬さも表 1 に示す。なお、  
表中における硬化剤の配合量とは、プレポリマー 100 重量部に対する硬化剤の  
10 重量部数である。

表 1

	外面を構成するポリウレタン							硬さ (JIS A)	耐久回 数(×万 回)
	アプレポリマー			硬化剤		当量比 (H/NCO)			
	L-100	L-167	NCO%	種類	配合量		当量値		
サンプル 1	100	0	4.2	DMTDA	11.1	107	1.04	89	2250
サンプル 2	50	50	5.3	DMTDA	14.0	107	1.04	91	750
サンプル 3	0	100	6.4	DMTDA	17.0	107	1.04	94	250
サンプル 4	100	0	4.2	MOCA	13.9	133.6	1.04	90	90
サンプル 5	50	50	5.3	MOCA	17.5	133.6	1.04	92	30
サンプル 6	0	100	6.4	MOCA	21.1	133.6	1.04	95	10

L-100: 「ハイブレン」 L-100 (三井化学社製)  
L-167: 「ハイブレン」 L-167 (三井化学社製)  
DMTDA: ジメチルチオトルエンジアミン (「ETHACURE 300」 : アルベマール社製)  
MOCA: 4,4'-メチレンビス(2-クロロアニリン)

次に示すように、サンプル7～30を作成した。補強基材23および内面を構成するポリウレタン層35は、上述したサンプル1～6と同様とする。外面を構成するポリウレタン層36を形成する材料として、ウレタンプレポリマーは、L-100およびL-167を使用し、硬化剤は、ETHACURE 300を使用した。これらの材料を使用し、表2に示すようなH/NCO当量比を変化させた各配合で、ウレタンプレポリマーと硬化剤とを個別に脱泡した後混合し、これを基布23の外側となる面から、内面を構成するポリウレタン層35の含浸面まで含浸させながらコーティングした。

その後、120℃の温度条件下にて16時間の加熱を行ない、内面を構成するポリウレタン層35、外面を構成するポリウレタン層36、および基布23を接着一体化させた。さらに、外面を構成するポリウレタン層36の、基布23の表面からの厚みが1.5mmとなるように、ベルトの表面を切削・研磨し、サンプル7～サンプル30を得た。

各サンプル7～30につき、JIS K6260に定義されるデマッチャ式屈曲試験機を用いて、次の条件でクラック成長性の試験を行なった。試験片のサイズは、幅20mm、長さ150mmとした。往復運動は、最大距離80.5mm、最小距離38.5mm、運動距離42.0mmとした。切り込みは、試験片の長さ方向中央、幅方向一端部外面に、長さ3mm、深さ1.5mmとして入れた。この条件で、1000回屈曲させた後、亀裂の大きさを測定した。結果を、表2中の亀裂成長長さの項目に示す。さらに、各7～30サンプルについて、図15に示す試験装置を用い、100万回往復運動させた後、試験片にクラックが発生しているかどうかをその目視により確認した。その結果を、表2中のクラック有無の項目に示す。なお、表中における硬化剤の配合量とは、プレポリマー100重量部に対する硬化剤の重量部数である。

表 2

試 名	外面を構成するポリウレタン							硬さ (JIS A)	亀裂進展長さ (mm/千回屈曲)	クラック有無 (100 万回往 復)
	プレポリマー		硬化剤		当量比 (H/NC0)					
	L-100	L-167	NC0%	種類	配合量	当量値				
サンブル 7	100	0	4.2	DMTDA	9.8	107	89	5	無	
サンブル 8	100	0	4.2	DMTDA	10.3	107	89	2.9	無	
サンブル 9	100	0	4.2	DMTDA	10.7	107	89	0.8	無	
サンブル 10	100	0	4.2	DMTDA	10.8	107	89	0.5	無	
サンブル 11	100	0	4.2	DMTDA	11.1	107	89	0.2	無	
サンブル 12	100	0	4.2	DMTDA	11.6	107	89	0.01	無	
サンブル 13	100	0	4.2	DMTDA	12.2	107	89	0.005	無	
サンブル 14	100	0	4.2	DMTDA	12.3	107	89	0.001	有	
サンブル 15	50	50	5.3	DMTDA	12.4	107	91	7	無	
サンブル 16	50	50	5.3	DMTDA	13.0	107	91	4.1	無	
サンブル 17	50	50	5.3	DMTDA	13.5	107	91	1.1	無	
サンブル 18	50	50	5.3	DMTDA	13.6	107	91	0.7	無	
サンブル 19	50	50	5.3	DMTDA	14.0	107	91	0.4	無	
サンブル 20	50	50	5.3	DMTDA	14.6	107	91	0.1	無	
サンブル 21	50	50	5.3	DMTDA	15.4	107	91	0.05	無	
サンブル 22	50	50	5.3	DMTDA	15.5	107	91	0.005	有	
サンブル 23	0	100	6.4	DMTDA	15.0	107	94	9	無	
サンブル 24	0	100	6.4	DMTDA	15.7	107	94	5.1	無	
サンブル 25	0	100	6.4	DMTDA	16.3	107	94	1.5	無	
サンブル 26	0	100	6.4	DMTDA	16.5	107	94	0.9	無	
サンブル 27	0	100	6.4	DMTDA	17.0	107	94	0.6	無	
サンブル 28	0	100	6.4	DMTDA	17.6	107	94	0.3	無	
サンブル 29	0	100	6.4	DMTDA	18.6	107	94	0.1	無	
サンブル 30	0	100	6.4	DMTDA	18.8	107	94	0.01	有	

L-100: 「ハイブレン」 L-100(三井化学社製)

L-167: 「ハイブレン」 L-167(三井化学社製)

DMTDA: ジメチルチオトルエンジアミン(「ETHACURE 300」 : アルベマール社製)

表 2 からわかるように、外面を構成するポリウレタン層の (H/NCO) 当量比が 1 より大きいサンプルでは、亀裂成長長さが 1 mm よりも小さく抑えることができる。 (H/NCO) 当量比が大きい程、亀裂成長長さは小さく抑えることができる。ただし、 (H/NCO) 当量比を 1.15 まで大きくすると、100 万回往復試験でクラックの発生が見られた。

次に、内面を構成するポリウレタン層の (H/NCO) 当量比を変化させて、下記に示すとおり図 14 に示す構造のサンプル 31 ~ 36 を作成した。補強基材 23 は、サンプル 1 ~ 30 と同じものを用いた。外面を構成するポリウレタン層 36 は、ウレタンプレポリマーとして L-167 を、硬化剤として ETHACURE 300 を使い、上記サンプル 27 と同じ配合割合のものとした。内面を構成するポリウレタン層 35 は、上記サンプル 27 で用いたのと同じ材料、すなわちウレタンプレポリマー (PTMG 系 MDI プレポリマー : NCO% = 5%) と、硬化剤 (PTMG と ETHACURE 300 とを 65 / 35 の割合でブレンド : 当量値 = 250) とを用いた。ただし、内面を構成するポリウレタン層 35 は、ウレタンプレポリマーと硬化剤との配合割合を変化させて、サンプル 31 ~ 36 とした。その他の製造条件および各層の厚みは、サンプル 1 ~ 30 と同じとした。

サンプル 31 ~ 36 について、幅 20 mm、長さ 420 mm の試験片をとり、サンプル 1 ~ 6 に対して行ったと同様に、図 15 に示す試験装置を用いて耐久性の試験を行った。なお、評価は、各サンプルにつき、250 万回往復運動させた後の状態を確認することにより行った。この結果を表 3 に示す。なお、表 3 において、プレポリマーおよび硬化剤の数値は、重量部数を示している。

表 3

	内面を構成するポリウレタン			外面を構成するポリウレタン			試料の状態 (250 万回)
	ポリウレタン ※1	硬化剤 ※2	当量比 (H/NCO)	ポリウレタン ※3	硬化剤 ※4	当量比 (H/NCO)	
サンプル 31	100	30.4	1.02	100	17.0	1.04	樹脂含浸の境界部が剥離
サンプル 32	100	29.8	1.00	100	17.0	1.04	樹脂含浸の境界部が部分的に剥離
サンプル 33	100	29.2	0.98	100	17.0	1.04	問題なし
サンプル 34	100	27.4	0.92	100	17.0	1.04	問題なし
サンプル 35	100	25.3	0.85	100	17.0	1.04	問題なし
サンプル 36	100	23.8	0.80	100	17.0	1.04	内面を構成するポリウレタンに微クラック

※1 PTMG 系 MDI : NCO%=5%

※2 PTMG/ETHACURE 300=65/35 : 当量値=250

※3 ハイブレン L-167 (PTMG 系 TDI) : NCO%=6.4%

※4 ETHACURE 300 : 当量値=107



内面を構成するポリウレタン層の $H/NCO$ が0.85よりも小さいと、内面を構成するポリウレタン層の強度が低下し、微クラックとなって現れた。内面を構成するポリウレタン層の $H/NCO$ が1以上になると、層間剥離が発生した。

5 一方、外面を構成するポリウレタン層の $H/NCO$ は、 $1 < H/NCO < 1.15$ であることが好ましい。表2に示されるサンプル7～30によれば、外面を構成するポリウレタン層の $H/NCO$ が、1以下であるとクラックが広がり易くなり、1.15以上であるとクラックが発生し易くなるからである。

10 なお、今回開示された実施の形態および実施例はすべての点で例示であって制限的なものではないと考えられるべきである。本発明の範囲は上記した説明ではなくて特許請求の範囲によって示され、特許請求の範囲と均等の意味および範囲内でのすべての変更が含まれることが意図される。

#### 産業上の利用可能性

15 本発明に係る製紙用ベルトは、外周面を構成するポリウレタン層において、末端にイソシアネート基を有するウレタンプレポリマーと、ジメチルチオトルエンジアミンを含有する硬化剤と、を含む組成物から形成されているから、クラックの発生を防止できた。また、本発明に係る製紙用ベルトは、外周面を構成するポリウレタン層において、末端にイソシアネート基を有するウレタンプレポリマーと、末端に活性水素基を有する硬化剤と、を含む組成物から形成され、前記組成物  
20 は、前記硬化剤の活性水素基（H）と前記ウレタンプレポリマーのイソシアネート基（NCO）との当量比（ $H/NCO$ ）の値が、 $1 < H/NCO < 1.15$ となる割合で前記ウレタンプレポリマーと前記硬化剤とが混合されたものであるから、クラックが製紙用ベルトにたとえ発生したとしても、発生したクラックが成長することを抑制することができた。また、本発明に係る製紙用ベルトは、内  
25 側のポリウレタン層を形成する組成物は、硬化剤の活性水素基（H）とウレタンプレポリマーのイソシアネート基（NCO）との当量比（ $H/NCO$ ）が $0.85 \leq H/NCO < 1$ となる割合でウレタンプレポリマーと硬化剤とが混合されたものであり、かつ、外側のポリウレタン層を形成する組成物は、当量比（ $H/NCO$ ）の値が $1 < H/NCO < 1.15$ となる割合でウレタンプレポリマーと硬

化剤とが混合されたものであるから、補強基材とポリウレタンとの間における層間剥離の発生を抑制することができた。

## 請求の範囲

1. 補強基材が熱硬化性ポリウレタン中に埋設され、外周面および内周面が前記熱硬化性ポリウレタンで構成された製紙用ベルトにおいて、

5 前記外周面を構成するポリウレタン層は、末端にイソシアネート基を有するウレタンプレポリマーと、ジメチルチオトルエンジアミンを含有する硬化剤と、を含む組成物から形成されている、製紙用ベルト。

2. 前記硬化剤の活性水素と前記ウレタンプレポリマーのイソシアネート基 (NCO) との当量比 ( $H/NCO$ ) の値が  $1 < H/NCO < 1.15$  となる割合で  
10 前記ウレタンプレポリマーと前記硬化剤とが混合されたものである、請求項1記載の製紙用ベルト。

3. 補強基材が熱硬化性ポリウレタン中に埋設され、外周面および内周面が前記熱硬化性ポリウレタンで構成された製紙用ベルトにおいて、

15 前記外周面を構成するポリウレタン層は、末端にイソシアネート基を有するウレタンプレポリマーと、末端に活性水素基を有する硬化剤と、を含む組成物から形成され、

前記硬化剤の活性水素基 (H) と前記ウレタンプレポリマーのイソシアネート基 (NCO) との当量比 ( $H/NCO$ ) の値が、 $1 < H/NCO < 1.15$  となる割合で前記ウレタンプレポリマーと前記硬化剤とが混合されたものである、

20 製紙用ベルト。

4. 補強基材が熱硬化性ポリウレタン中に埋設され、前記熱硬化性ポリウレタンは、内側のポリウレタン層と、この内側のポリウレタン層の外周面に接着した外側のポリウレタン層とを含む製紙用ベルトにおいて、

25 前記内側のポリウレタン層および前記外側のポリウレタン層は、末端にイソシアネート基を有するウレタンプレポリマーと、末端に活性水素基を有する硬化剤とを含む組成物からそれぞれ形成され、

前記内側のポリウレタン層を形成する組成物は、硬化剤の活性水素基 (H) とウレタンプレポリマーのイソシアネート基 (NCO) との当量比 ( $H/NCO$ ) が  $0.85 \leq H/NCO < 1$  となる割合でウレタンプレポリマーと硬化剤とが混

合されたものであり、

前記外側のポリウレタン層を形成する組成物は、前記当量比 ( $H/NCO$ ) の値が  $1 < H/NCO < 1.15$  となる割合でウレタンプレポリマーと硬化剤とが混合されたものである、

5 製紙用ベルト。

5. 前記内側のポリウレタン層と前記外側のポリウレタン層との接着面は、前記補強基材の内部にあり、

前記内側のポリウレタン層のウレタンプレポリマーは、ポリオールとジフェニルメタンジイソシアネート (MDI) とを反応させて得られたウレタンプレポリマーを含有するとともに、

前記外側のポリウレタン層のウレタンプレポリマーは、ポリオールとトリレンジイソシアネート (TDI) とを反応させて得られたウレタンプレポリマーを含有する、

請求項 4 記載の製紙用ベルト。

15 6. 前記内側のポリウレタン層は、硬化剤の 50 wt % 以上がポリオールである請求項 5 記載の製紙用ベルト。

7. 前記補強基材は、多重織された織布を含有するものである請求項 5 または請求項 6 記載の製紙用ベルト。

20 8. 前記外側のポリウレタン層は、前記内側のポリウレタン層の外周面に接着するとともに製紙用ベルトの外周面を構成し、

かつ、末端にイソシアネート基を有するウレタンプレポリマーと、ジメチルチオトルエンジアミンを含有する硬化剤と、を含む組成物から形成されている、

請求項 4 から請求項 6 のいずれかに記載の製紙用ベルト。

25 9. 前記熱硬化性ポリウレタンは、内側のポリウレタン層と、この内側のポリウレタン層の外周面に接着した外側のポリウレタン層と、この外側のポリウレタン層のさらに外側に位置し製紙用ベルトの外周面を構成するポリウレタン層とを含み、

前記外周面を構成するポリウレタン層は、末端にイソシアネート基を有するウレタンプレポリマーと、ジメチルチオトルエンジアミンを含有する硬化剤と、を

含む組成物から形成されている、

請求項 4 から請求項 6 のいずれかに記載の製紙用ベルト。

10. 前記外周面を構成するポリウレタン層の組成物は、前記硬化剤の活性水素基 (H) と前記ウレタンプレポリマーのイソシアネート基 (NCO) との当量比 (H/NCO) の値が  $1 < H/NCO < 1.15$  となる割合で前記ウレタンプレポリマーと前記硬化剤とが混合されたものである、請求項 9 記載の製紙用ベルト。

11. 前記ポリウレタンは、 $120^{\circ}\text{C} \sim 140^{\circ}\text{C}$  の温度で硬化されたものである請求項 1 から請求項 6 のいずれかに記載の製紙用ベルト。

12. 外周表面に排水溝が形成されている請求項 1 から請求項 6 のいずれかに記載の製紙用ベルト。

13. 補強基材を熱硬化性ポリウレタン中に埋設させることにより、前記補強基材と前記熱硬化性ポリウレタンとを一体化させ、内側のポリウレタン層と、この内側のポリウレタン層の外周面に接着した外側のポリウレタン層と、を含む製紙用ベルトを製造する方法において、

15. 末端にイソシアネート基を有するウレタンプレポリマーと、末端に活性水素基を有する硬化剤とを含み、硬化剤の活性水素基 (H) とウレタンプレポリマーのイソシアネート基 (NCO) との当量比 (H/NCO) の値が  $0.85 \leq H/NCO < 1$  となる割合でウレタンプレポリマーと硬化剤とを混合した混合液を、 $70^{\circ}\text{C} \sim 100^{\circ}\text{C}$  の温度で硬化させて、前記内側のポリウレタン層を成形させる第 1 工程と、

20. 末端にイソシアネート基を有するウレタンプレポリマーと、末端に活性水素基を有する硬化剤とを含み、硬化剤の活性水素基 (H) とウレタンプレポリマーのイソシアネート基 (NCO) との当量比 (H/NCO) の値が  $1 < H/NCO < 1.15$  となる割合でウレタンプレポリマーと硬化剤とを混合した混合液を、前記内側のポリウレタン層の外周面上に適用する第 2 工程と、

全体を  $120^{\circ}\text{C} \sim 140^{\circ}\text{C}$  の温度に加熱して、内側のポリウレタン層の外周面上に適用した混合液を硬化させて外側のポリウレタン層を成形するとともに内側のポリウレタン層と外側のポリウレタン層とを接着一体化する第 3 工程とを含む、製紙用ベルトの製造方法。

1 4. 前記内側のポリウレタン層は、前記補強基材に、前記補強基材の一面側から、前記補強基材の厚みの途中まで含浸するとともに、

前記外側のポリウレタン層は、前記補強基材に、前記補強基材の他面側から、前記内側のポリウレタン層が前記補強基材に含浸された位置まで含浸する、

5 請求項 1 3 記載の製紙用ベルトの製造方法。

1 5. 前記補強基材は、多重織された織布を含有するものである請求項 1 4 記載の製紙用ベルトの製造方法。

1 6. 前記内側のポリウレタン層の硬化前もしくは硬化後に、前記内側のポリウレタン層の外周面上に前記補強基材を巻き付ける工程を含む、請求項 1 3 記載の

10 製紙用ベルトの製造方法。

FIG.1

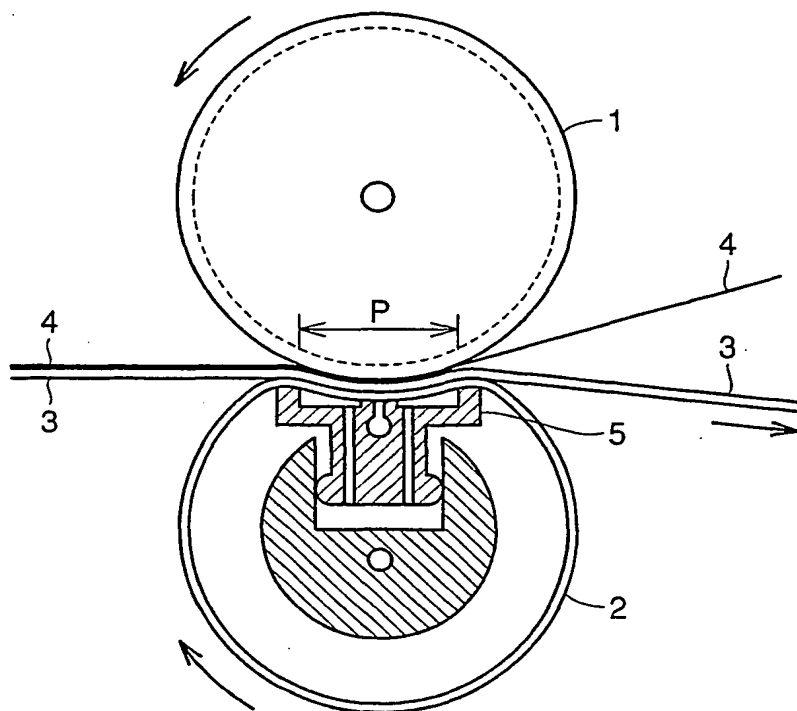


FIG.2

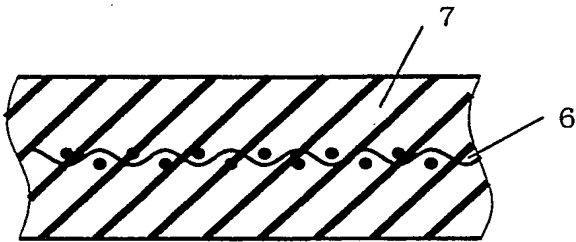


FIG.3

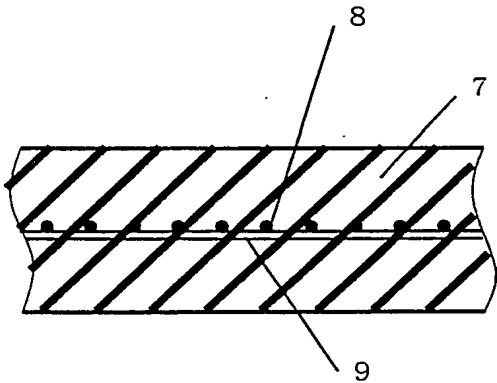


FIG.4

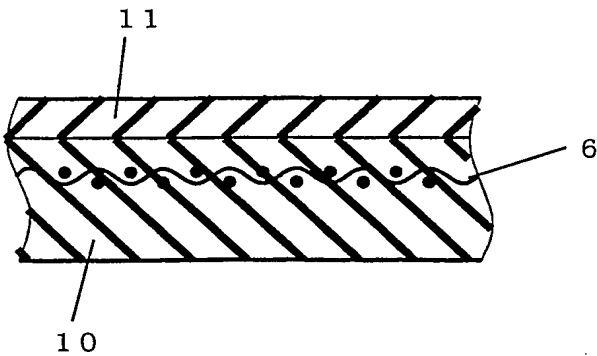




FIG.5

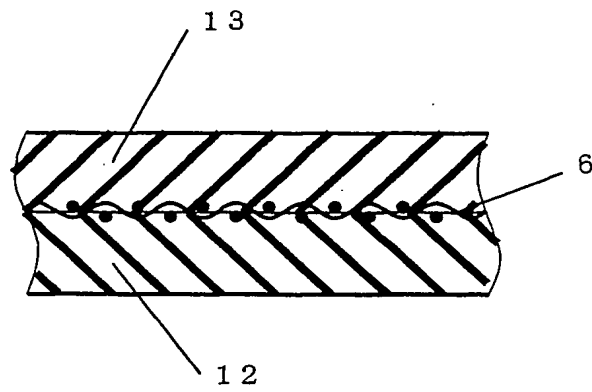


FIG.6

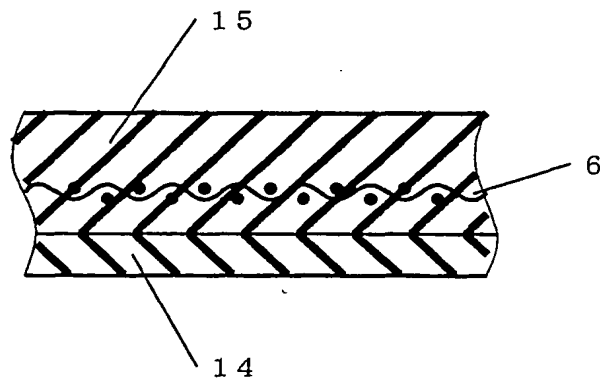


FIG.7

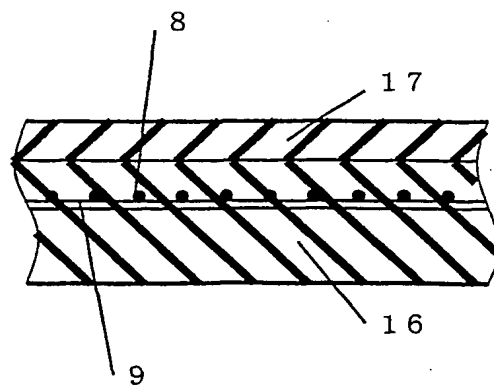


FIG.8

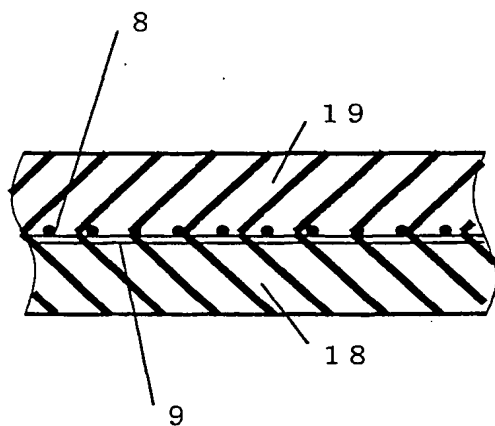


FIG.9

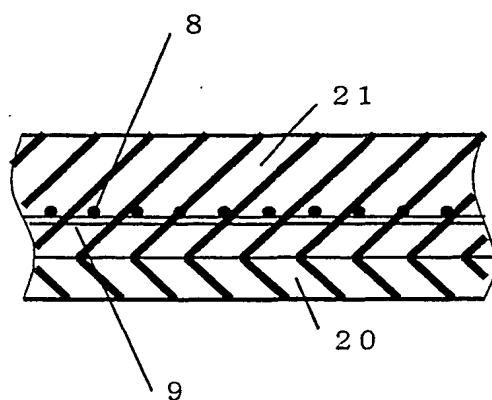


FIG.10

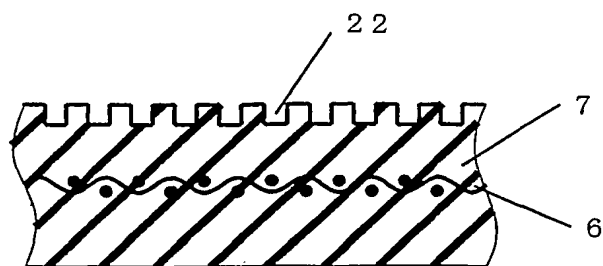


FIG.11

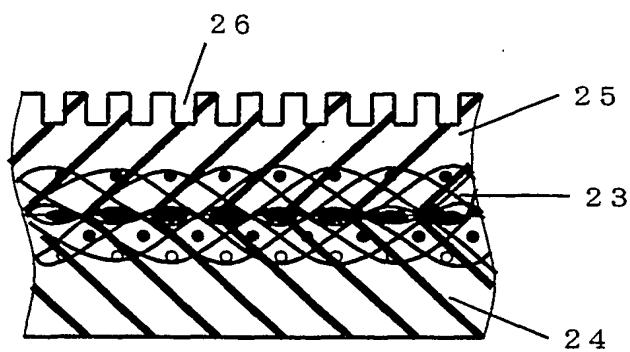


FIG.12

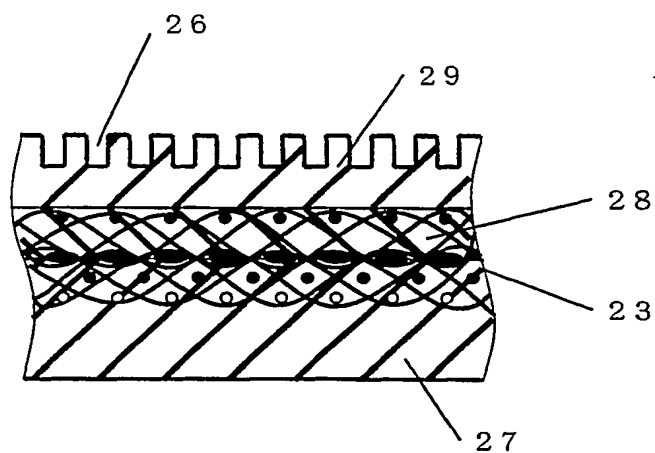


FIG.13

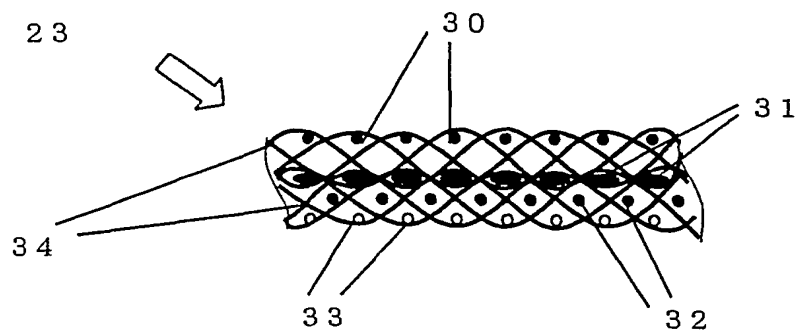


FIG.14

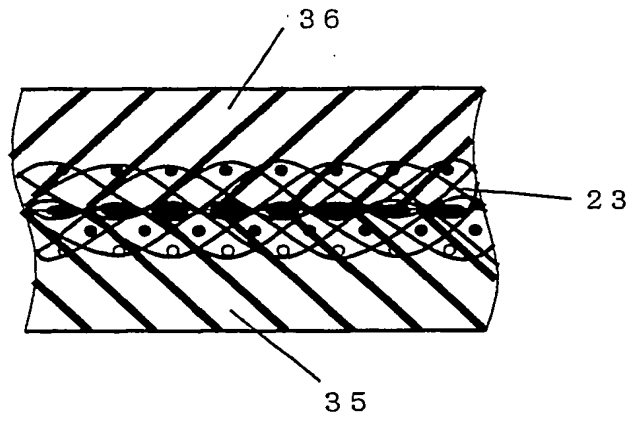


FIG.15

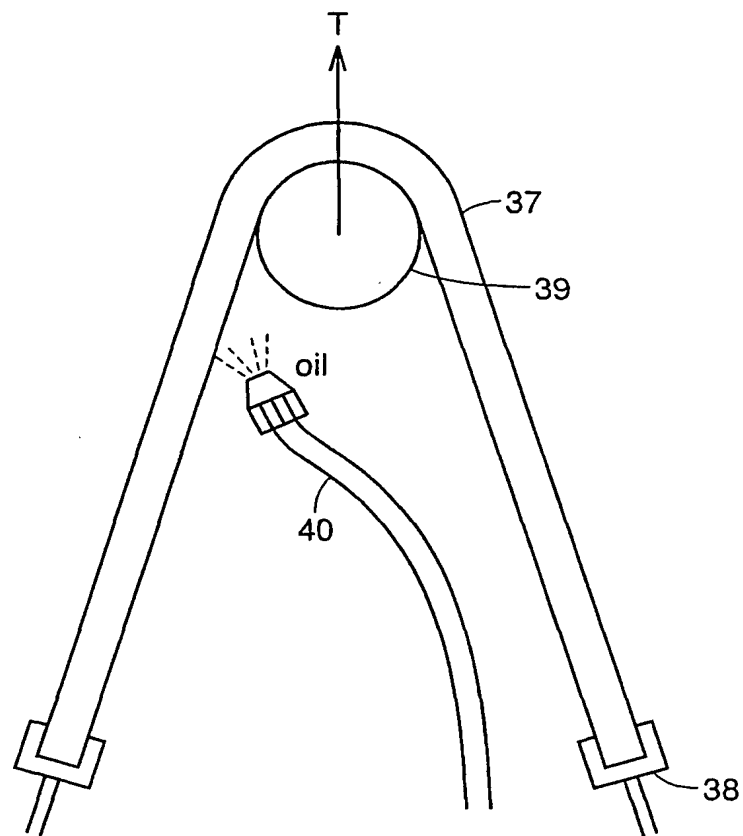
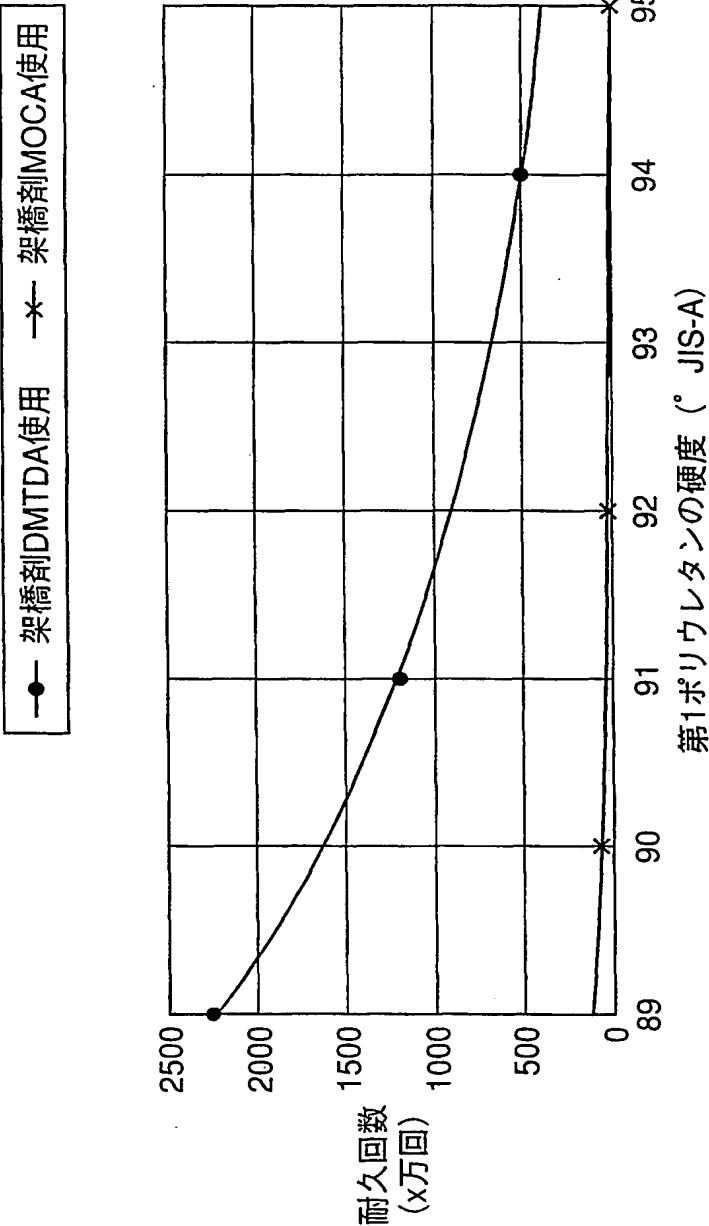


FIG.16



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/09757

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> D21F3/00, C08G18/10, 18/65

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> D21F3/00-3/10, 7/08-7/12, C08G18/10, 18/65

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2001  
 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2001 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2001

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 939162 A2 (Ichikawa Co., Ltd.), 01 September, 1999 (01.09.1999), & JP 11-247086 A & AU 9918355 A & CN 1227298 A & CA 2263026 A & US 6086719 A & KR 2000012346 A & MX 9901814 A & TW 434349 A	1-16
A	WO 97/42246 A1 (Uniroyal Chem. Co., Inc.), 13 November, 1997 (13.11.1997), & AU 9724566 A & EP 897401 A1 & US 5895689 A & US 5895806 A & JP 11-509264 A	1-16
A	EP 1033380 A1 (Air Prod. & Chem. Inc.), 06 September, 2000 (06.09.2000), & US 6114488 A & JP 2000-248040 A & CN 1265401 A & KR 2000062686 A	1-16

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	understand the principle or theory underlying the invention
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search  
24 January, 2002 (24.01.02)Date of mailing of the international search report  
05 February, 2002 (05.02.02)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/09757

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 509460 A1 (Yamauchi Corporation), 21 October, 1992 (21.10.1992), & AU 9214828 A & NO 9201470 A & CA 2065903 A & FI 9201672 A & NZ 242337 A & TW 230792 A & JP 6-287885 A & US 5507899 A	1-16
A	EP 960975 A2 (Albany Int. Corporation), 01 December, 1999 (01.12.1999), & NO 9902475 A & AU 9918341 A & ZA 9902099 A & JP 2000-17594 A & CN 1236842 A & CA 2261504 A & BR 9901025 A & KR 99088374 A	1-16
A	WO 99/14426 A1 (Scapa Group PLC), 25 March, 1999 (25.03.1999), & EP 1015688 A1 & JP 2001-516820 A	1-16
A	JP 4-119191 A (Yamauchi Corp.), 20 April, 1992 (20.04.1992), & JP 2889341 B2	1-16

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)



## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> D21F3/00, C08G18/10, 18/65

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> D21F3/00-3/10, 7/08-7/12  
C08G18/10, 18/65

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2001年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2001年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2001年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)  
WPI

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	EP 939162 A2 (ICHIKAWA CO LTD) 199 9. 09. 01&JP 11-247086 A&AU 99183 55 A&CN 1227298 A&CA 2263026 A&U S 6086719 A&KR 2000012346 A&MX 9 901814 A&TW 434349 A	1-16
A	WO 97/42246 A1 (UNIROYAL CHEM CO INC) 1997. 11. 13&AU 9724566 A&EP 897401 A1&US 5895689 A&US 589580 6 A&JP 11-509264 A	1-16

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの  
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献  
 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

24. 01. 02

国際調査報告の発送日

05.02.02

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

菊地 則義



4S

9047

電話番号 03-3581-1101 内線 3430

## C (続き). 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	EP 1033380 A1 (AIR PROD&CHEM INC) 2000. 09. 06&US 6114488 A&JP 2000 -248040 A&CN 1265401 A&KR 200006 2686 A	1-16
A	EP 509460 A1 (YAMAUCHI CORP) 199 2. 10. 21&AU 9214828 A&NO 9201470 A&CA 2065903 A&FI 9201672 A&NZ 2 42337 A&TW 230792 A&JP 6-287885 A&US 5507899 A	1-16
A	EP 960975 A2 (ALBANY INT CORP) 199 9. 12. 01&NO 9902475 A&AU 9918341 A&ZA 9902099 A&JP 2000-17594 A&C N 1236842 A&CA 2261504 A&BR 9901 025 A&KR 99088374 A	1-16
A	WO 99/14426 A1 (SCAPA GROUP PLC) 1 999. 03. 25&EP 1015688 A1&JP 2001 -516820 A	1-16
A	JP 4-119191 A (ヤマウチ株式会社) 1992. 04. 20&JP 2889341 B2	1-16